

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319575

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

---

(51)Int.Cl.

C23C 18/31  
C01G 55/00  
C23C 18/18

---

(21)Application number : 07-126544

(71)Applicant : FUJI SEIKO HONSHA:KK

(22)Date of filing : 25.05.1995

(72)Inventor : TAKEDA KIYOHARU  
MIYAKE MIKIO

---

(54) METHOD FOR METAL-PLATING CARBON FINE GRAIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a uniform metallic film on the surface of carbon fine grains.

CONSTITUTION: Carbon fine grains constituted of mesophase spherulites are subjected to oxidation treatment, are deposited with Pd (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> by impregnation and are applied with electroless plating. By the oxidation treatment, acidic functional groups are introduced into the surface of the spherulites, Pd is deposited over the acidic functional groups, and by the electroless plating, a uniform metallic film can be formed via Pd.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

PTO: 2009-0578

Japanese Published Unexamined Patent Application (A) No. 08-319575,  
published December 3, 1996; Application Filing No. 7-126544, filed May  
25, 1995; Inventor(s): Kiyoharu Takeda; Assignee: Fiji Seiko Corporation;  
Japanese Title: Metal Plating Method for Micro Carbon Particles

---

## METAL PLATING METHOD FOR MICRO CARBON PARTICLES

### CLAIM(S)

1) A metal plating method for a micro carbon particle whereby the  
micro carbon particle composed of meso-phase spherulite is oxidized,  
impregnated with  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , and put to electroless plating.

2) The metal plating method for a micro carbon particle, as cited in  
Claim 1, whereby a reductant and a complexing agent are used in  
combination when said electroless plating is conducted.

3) The metal plating method for a micro carbon particle, as cited in  
Claim 1 or Claim 2, whereby pH of the plating solution is controlled when  
said electroless plating is conducted.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

(0001)

(Field of Industrial Application)

The present invention pertains to a method to plate a metal on a carbon micro particle whereby a uniform metal film can be formed on the surface of a micro carbon particle.

(0002)

(Prior Art)

By forming a ferromagnetic metal film on the surface of a micro carbon particle having a particle size of nearly a few  $\mu\text{m}$  diameter, a magnetic fluid for vacuum sealing a rotary bearing and a filler for a paint for electromagnetic wave shielding can be produced. Also, by forming a general conductive metal film, it can be used for a conductive toner or filler.

(0003)

On the other hand, as a method for metal plating of powder, a silane coupling method is generally known. In this method, first, an aminosilane coupling agent is diluted with a mixed solvent of water and ethanol, and powder is fed into it to treat the powder with silane coupling. Subsequently, Pd is carried by the powder by chemical bonding to apply electroless metal plating to Pd.

(0004)

(Problems of the Prior Art to Be Addressed)

If the aforementioned prior art is used, handling of silane coupling agent is risky for its being very toxic, so it was unavoidable to use an extremely tedious operation control, which was a problem. When a general carbon black is used as the micro carbon particle, all particles tend to coagulate into an aggregate, making it extremely difficult to form an uniform film on the surface of each particle, which is a problem.

(0005)

Accordingly, the present invention, to solve the aforementioned problems, attempts to present a metal plating method for carbon particles, wherein by using a mesophase spherulite as the micro carbon particle and by using, instead of silane coupling, impregnation of  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , a uniform metal film can be formed on the surface of each particle.

(0006)

(Means to Solve the Problems)

The content of the present invention that accomplishes the aforementioned objective is to apply oxidization treatment to the micro carbon particle composed of meso-phase spherulite, make the micro carbon

particle impregnated with  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , and to apply electroless plating to the micro carbon particle.

(0007)

Also, when the electroless plating is conducted, a reductant and a complexing agent may be used in combination.

(0008)

Also, when the electroless plating is conducted, the pH of the plating solution may be controlled.

(0009)

(Operation)

With the content of the present invention, the meso-phase spherulite is composed of lamella structure wherein the edge of an aromatic ring is exposed to the surface, so by oxidation treatment, hydrophilic acidic functional groups, such a hydroxyl group and a carboxylic group, can be introduced to the surface. The oxidation treatment can be conducted by immersing the meso-phase spherulite in a properly concentrated oxidant solution, such as nitric acid, sulfuric acid, and hydrogen peroxide, and by heating it in the air.

(0010)

As for the impregnation of  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , for example, the oxidized spherulite is put in a solution containing 5 mM of  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (pH 11) and is put to pressure reduction. The acidic functional group on the surface of the spherulite has discharged protons in a strong alkali solution and is charged with negative electricity therefore can easily attract the  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

(0011)

For the electroless plating, a plating bath is used. If the plating solution composed of Ni source or Cu source, reductant, and of complexing agent is prepared and the spherulite impregnated with Pd is put in the solution, a uniform Ni film or Cu film can be formed on the surface of spherulite.

(0012)

As for the Ni source, nickel sulfate, and nickel chloride can be used. As for the Cu source, copper sulfate and copper chloride can be used. As for the reductant, sodium phosphophite, hydrogenated boron potassium and hydrazine can be used. As for the complexing agent, sodium phosphate 2, ammonia, ethylene diamine, glycine, and pyridine can be used. The reductant reduces the Pd on the spherulite surface, and the complexing agent prevents the plating solution from being deteriorated.

(0013)

When the electroless plating is conducted, by controlling pH to a constant level by a NaOH solution, a film thickness with even more uniform can be formed on the spherulite surface.

(0014)

(Advantage of the Invention)

As explained above, according to the present invention, by using a mesophase spherulite and making it impregnated with  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , Pd can be carried by the spherulite surface uniformly via a hydrophilic acidic functional group. Since a uniform metal film can be formed via this Pd, handling and operation control in the whole process become easy, and the produced produce quality is extremely excellent, which produces an excellent effect.

(0015)

(Embodiment Example 1)

The micro carbon particle composed of meso-phase spherulite with particle size  $6\text{ }\mu\text{m}$  was put in a 20% nitric acid solution and oxidized at  $100^\circ\text{C}$  for 10 hours. On the unprocessed spherulite surface, the acidic functional group was hardly present, but on the oxidized spherulite surface, the acidic functional group was present by about  $175\text{ }\mu\text{mol}$  per 50 mg.

(0016)

The oxidized spherulite was put in the solution containing 5 mM  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (pH 11), and it was impregnated with Pd at  $90^\circ\text{C}$  for 3 hours by using an evaporator. The amount of spherulite was 58.2 mg per solution 20 ml.

(0017)

The surface of spherulite after the impregnation was uniformly coated with Pd, and the coagulation of spherulites and that of Pd were not found.

(0018)

Into the 200 ml of plating solution containing nickel sulfate 2.5 m mol, sodium phosphite 6.5 m mol, and 2.5 m mol of sodium malate 2, 50 mg of spherulite impregnated with Pd was put in, and agitated at  $60^\circ\text{C}$  for 30 minutes while keeping pH at 7.0 by an NaOH solution; by so doing, the reduction of Pd and electroless Ni plating were conducted.

(0019)

The surface of the produced spherulite was uniformly coated with Ni and no coagulation was found. In addition, the film thickness of Ni was about  $0.8\text{ }\mu\text{m}$ , and its saturated magnetization was  $27\text{ em }\mu/\text{g}$  while the saturated magnetization of bulk Ni was  $58.6\text{ em }\mu/\text{g}$ .

(0020)



(Embodiment Example 2)

When the electroless plating was conducted, the film thickness of Ni became about 2  $\mu\text{m}$  by keeping the pH at 8.0.

(0021)

(Embodiment Example 3)

The similar Ni film could be formed when the nickel sulfate in the plating solution of embodiment examples 1 and 2 was substituted by nickel chloride.

(0022)

Also, the same effect could be produced when copper sulfate or copper chloride was used instead of nickel sulfate and nickel chloride.

(0023)

(Comparative Example 1)

The oxidation process of mesophase spherulite of embodiment examples 1 and 2 was omitted.

(0024)

Then, the spherulite bodies were coagulated. The Pd was not carried by the spherulite surface and the uniform Ni film was not formed.

(0025)

(Comparison Example 2)

Instead of impregnation of  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  of embodiment examples 1 and 2, reduction and impregnation of  $\text{PdCl}_2$  were conducted.

(Comparative Example 3)

Then, the result was the same as that of comparative example 1.

Translations

U. S. Patent and Trademark Office

10/28/08

Akiko Smith

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319575

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/31			C 2 3 C 18/31	A
C 0 1 G 55/00			C 0 1 G 55/00	
C 2 3 C 18/18			C 2 3 C 18/18	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平7-128544

(22) 出願日 平成7年(1995)5月25日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年12月2日、  
開催の「日本エネルギー学会関西支部第39回研究発表・  
石油学会関西支部第3回研究発表会 合同研究発表会」  
において文書をもって発表

(71) 出願人 000154288

株式会社富士精工本社  
石川県能美郡根上町大浜町ヤ25番地

(72) 発明者 竹田 清春

石川県能美郡根上町大浜町ヤ25番地 株式  
会社富士精工本社内

(72) 発明者 三宅 幹夫

石川県能美郡辰口町旭台15 北陸先端科学  
技術大学院大学内

(74) 代理人 弁護士 松田 忠秋

(54) 【発明の名称】 炭素微粒子の金属めっき方法

(57) 【要約】

【目的】 炭素微粒子の表面に均一な金属皮膜を形成する。

【構成】 メソフェーズ球晶からなる炭素微粒子を酸化処理し、Pd (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Cl<sub>2</sub> を含浸担持させ、無電解めっきを施す。酸化処理によって球晶表面に酸性官能基を導入し、酸性官能基に対してPdを担持させ、無電解めっきすることにより、Pdを介して均一な金属皮膜を形成させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メソフェーズ球晶からなる炭素微粒子を酸化処理し、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  を含浸担持させ、無電解めっきを施すことを特徴とする炭素微粒子の金属めっき方法。

【請求項2】 無電解めっきをするに際し、還元剤、錯化剤を併用することを特徴とする請求項1記載の炭素微粒子の金属めっき方法。

【請求項3】 無電解めっきをするに際し、めっき液のpHを制御することを特徴とする請求項1または請求項2記載の炭素微粒子の金属めっき方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、炭素微粒子の表面に均一な金属皮膜を形成することができる炭素微粒子の金属めっき方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】粒径数 $\mu\text{m}$ 程度の炭素微粒子の表面に強磁性の金属皮膜を形成することにより、回転軸受の真空シール用磁性流体や、電磁波シールド用塗料の充填材等を得ることができる。また、一般的な導電性の金属皮膜を形成することにより、導電性のトナーや充填材などの用途に使用することができる。

【0003】一方、粉体に対する金属めっき方法として、いわゆるシランカップリング法が知られている。このものは、まず、水とエタノールとからなる混合溶媒にアミノシランカップリング剤を稀釈し、粉体を投入することによってシランカップリング処理を施す。次いで、化学結合によってPdを粉体に担持させ、Pdに対して無電解金属めっきを施す。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術による場合は、シランカップリング剤が猛毒であるために、取扱いが厄介であり、作業管理が極めて面倒であるという問題が避けられなかった。また、炭素微粒子として一般的なカーボンブラックを使用すると、全体が塊状に凝集し易く、各粒子の表面に均一な皮膜を形成することが極めて困難であるという問題があった。

【0005】そこで、この発明の目的は、かかる従来技術の問題に鑑み、炭素微粒子としてメソフェーズ球晶を使用し、シランカップリング処理に代えて $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  の含浸担持を採用することによって、取扱いや作業管理が容易であり、各粒子の表面に均一な金属皮膜を形成することができる炭素微粒子の金属めっき方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するためのこの発明の構成は、メソフェーズ球晶からなる炭素微粒子を酸化処理し、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  を含浸担持させ、無電解めっきを施すことをその要旨とする。

【0007】なお、無電解めっきをするに際し、還元剤、錯化剤を併用することができる。

【0008】また、無電解めっきをするに際し、めっき液のpHを制御してもよい。

## 【0009】

【作用】かかる発明の構成によるときは、メソフェーズ球晶は、芳香環のエッジ部が表面に露出するラメラ構造からなるため、酸化処理することにより、水酸基、カルボキシル基等の親水性の酸性官能基を表面に導入することができる。なお、酸化処理は、適当な濃度の硝酸、硫酸、過酸化水素等の酸化剤水溶液に浸漬し、または空気中において加熱処理して行なうことができる。

【0010】 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  の含浸担持は、たとえば、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  の5mM水溶液(pH11)中に酸化処理済の球晶を投入し、減圧する。球晶表面の酸性官能基は、強アルカリ性水溶液中においてプロトンを放出し、負に帯電しているから、 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を容易に吸着することができる。

【0011】無電解めっきは、めっき浴による。Ni源またはCu源と、還元剤、錯化剤とからなるめっき液を調合し、Pdを担持させた球晶を投入すると、均一なNi皮膜またはCu皮膜を球晶表面に形成することができる。

【0012】なお、Ni源としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等を使用することができ、Cu源としては、硫酸銅、塩化銅等を使用することができる。また、還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ヒドラジン等が使用でき、錯化剤としては、リンゴ酸2ナトリウム、アンモニア、エチレンジアミン、グリシン、ピリジン等を使用することができる。還元剤は、球晶表面のPdを還元し、錯化剤は、めっき液の劣化を防止する。

【0013】無電解めっきをするに際し、NaOH水溶液等によりpHを一定に制御すれば、一層均一な厚膜を球晶表面に形成することが可能である。

## 【0014】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、メソフェーズ球晶を使用し、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  の含浸担持を採用することによって、親水性の酸化官能基を介して球晶表面にPdを一様に担持させることができるから、全体としての取扱いや作業管理が容易である上、得られる製品品質も極めて良好であるという優れた効果がある。

## 【0015】

【実施例1】粒径6 $\mu\text{m}$ のメソフェーズ球晶からなる炭素微粒子を20%硝酸水溶液に投入し、100℃で10時間酸化処理した。未処理の球晶表面には、殆んど酸性官能基が存在しないが、酸化処理後の球晶表面には、50mg当り約175 $\mu\text{mol}$ の酸性官能基が存在した。

【0016】酸化処理した球晶は、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  の5mM水溶液 (pH11) 中に投入し、エバポレータを用いて90℃で3時間Pdを含浸担持させた。なお、球晶の投入量は、水溶液20ml当り58.2mgとした。

【0017】含浸担持後の球晶は、Pdによって表面が一樣に被覆されており、球晶自体の凝集やPdの凝集は見られなかった。

【0018】次に、硫酸ニッケル2.5mmol、次亜リン酸ナトリウム6.5mmol、リンゴ酸2ナトリウム2.5mmolを含むめっき液200mlに対し、Pdを含浸担持させた球晶50mgを投入し、NaOH水溶液によってpH7.0を保持しながら60℃で30分攪拌することにより、Pdの還元および無電解Niめっきを行なった。

【0019】得られた球晶は、Niによって表面が一樣に被覆されており、凝集も見られなかった。なお、Niの膜厚は、約0.8 $\mu\text{m}$ であり、その飽和磁化は、バルクNiの飽和磁化が58.6emu/gであるのに対し、27emu/gであった。

【0020】

【実施例2】実施例1において、無電解めっきをするに

際し、pH8.0に保持することにより、Niの膜厚を約2 $\mu\text{m}$ にすることができた。

【0021】

【実施例3】実施例1、実施例2において、めっき液の硫酸ニッケルを塩化ニッケルに代えることにより、同等のNi皮膜を形成することができた。

【0022】また、硫酸ニッケル、塩化ニッケルに代えて、硫酸銅または塩化銅を使用することにより、同等のCu皮膜を形成することができた。

【0023】

【比較例1】実施例1、実施例2において、メソフェーズ球晶の酸化処理を省略した。

【0024】球晶自体が凝集し、球晶表面にPdの均一な担持ができず、均一なNi皮膜を形成することもできなかった。

【0025】

【比較例2】実施例1、実施例2において、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  の含浸担持に代えて、 $\text{PdCl}_2$  による還元担持を採用した。

20 【0026】結果は、比較例1と同等であった。

【0027】